

Requested document: [DE4210397 click here to view the pdf document](#)

Gas and temp. sensor arrangement - for temp. independent determination of esp. oxygen@ partial pressure

Patent Number: DE4210397

Publication date: 1993-10-07

Inventor(s): GERBLINGER JOSEF DIPL PHYS (DE); MEIXNER HANS DIPL PHYS (DE)

Applicant(s): SIEMENS AG (DE)

Requested Patent: ☐ [DE4210397](#)

Application Number: DE19924210397 19920330

Priority Number (s): DE19924210397 19920330

IPC Classification: G01N27/417; C04B41/87; B41M1/34; A61B5/083; G01K7/16; G01N33/497; C23C14/08; C23C14/34; C04B35/10

EC Classification: [G01N27/417](#), [G01N33/00D2D2A](#)

Equivalents:

Abstract

An arrangement for determining the partial pressure of a designated gas in a gas mixt. includes: (i) a gas sensor (G) of material with a conductivity of ohmic resistance which varies with the gas partial pressure and temp.; and (ii) a temp. sensor (T) of material which is exposed to the same ambient conditions as the gas sensor and which has a conductivity or ohmic resistance varying with temp. in the same way as the gas sensor material when the temp. sensor is exposed to a predetermined fixed partial pressure of the designated gas at different temps. The measurement signal (S2) of the temp. sensor is subtracted from that (S1) of the gas sensor to obtain a temp.-independent evaluation signal proportional to the gas partial pressure to be determined. Also claimed is use of the sensor arrangement for respiration monitoring, in which the periodic oxygen partial pressure changes of exhaled air are determined and irregularities of the period are evaluated. The gas sensor (G) consists of TiO₂, CeO₂ or esp. SrTiO₃ and the temp. sensor (T) consists of SrZrO₃. The sensors are applied onto a substrate by sputtering or screen printing. USE/ADVANTAGE - The arrangement is useful for detecting oxygen partial pressures in gas mixts. from combustion processes (esp. automobile exhaust gases) or for respiration monitoring. It allows direct, temp.-independent partial pressure determination rapidly and with high accuracy

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 10 397 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 42 10 397.5
⑳ Anmeldetag: 30. 3. 92
㉑ Offenlegungstag: 7. 10. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
G 01 N 27/417
G 01 N 33/497
C 23 C 14/08
C 23 C 14/34
C 04 B 35/10
C 04 B 41/87
B 41 M 1/34
A 61 B 5/083
G 01 K 7/16

DE 42 10 397 A 1

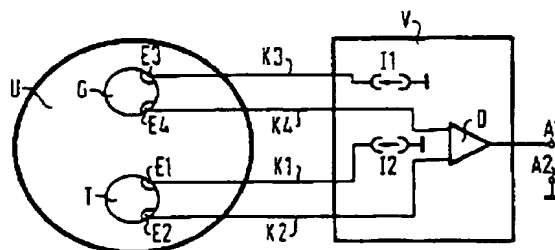
⑦① Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Gerblinger, Josef, Dipl.-Phys., 8900 Augsburg, DE;
Meixner, Hans, Dipl.-Phys., 8013 Haar, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Anordnung zur Bestimmung eines Gaspartialdruckes eines Bestimmungsgases in einem Gasgemisch

⑤⑦ Mit der Erfindung wird eine Anordnung beschrieben, die aus einem Gassensor besteht, der aus einem resistiven Material, z. B. einem Metalloxid SrTiO_3 , besteht und einem Temperatursensor, der z. B. aus SrZrO_3 , besteht, die dazu geeignet ist Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen zu detektieren. Der besondere Vorteil bei der erfindungsgemäßen Anordnung besteht darin, daß für den Temperatursensor ein Material verwendet wird, das keine Abhängigkeit seines Leitfähigkeitsverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches aufweist und das dieselbe Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitsverhaltens wie der Gassensor aufweist. So erspart man sich für den Temperatursensor Passivierungsmaßnahmen oder andere Abschirmungsmaßnahmen vom Gasgemisch.



DE 42 10 397 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 93 308 040/67

6/54

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die steigenden Umweltbelastungen (z. B. Treibhauseffekt) durch Verbrennungsprodukte (z. B. CO , CO_2 , CH_x oder NO_x) haben in den letzten Jahren zu einer immer stärker werdenden Forderung nach einer Reduzierung der Schadstoffemissionen bei Verbrennungsprozessen aller Art geführt.

Aus der Notwendigkeit heraus, die Verbrennungsprozesse zu optimieren, erwächst die Forderung nach Sensoren, die die Verbrennungsprodukte dieser Prozesse mit hinreichender Schnelligkeit und Genauigkeit detektieren können. Im besonderen Maße besteht die Notwendigkeit, Sauerstoffpartialdrücke in Gasgemischen zu detektieren, um so bei Verbrennungsprozessen stöchiometrische Gemische einstellen oder einhalten zu können. Besonders schadstoffintensive, häufige Verbrennungsprozesse treten beim Betrieb von Verbrennungsmotoren auf. In Kraftfahrzeugen z. B. werden zur Detektion von Sauerstoffpartialdrücken Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid ZrO_2 Sensoren verwendet. Diese benötigen für ihren Betrieb ein Sauerstoff Referenzvolumen, welches die Miniaturisierung der Sonden begrenzt /1/.

Im Unterschied zu diesen potentiometrischen Sonden können auch resistive Sauerstoffsensoren eingesetzt werden. Bei diesen Sonden ändert sich die Leitfähigkeit des sensitiven Materials entsprechend dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung des Sensors /2/. Bei genügend hohen Temperaturen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den im Metalloxidgitter, das für die Sensoren Verwendung findet, vorhandenen Sauerstoffleerstellen und den Gasmolekülen der Umgebung ein. Wird z. B. das Angebot von Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche des sensitiven Materials verringert, so diffundieren Sauerstoffionen aus dem Metalloxidgitter an die Oberfläche, verbinden sich zu Sauerstoffmolekülen und verlassen schließlich das Gitter.

Dieser Vorgang dauert so lange, bis sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der Sauerstoffionen im Gitter und den Sauerstoffmolekülen der Umgebung einstellt. Beim Verlassen der Gitterplätze bleiben Gitterelektronen zurück, die zu einem Anstieg der Elektronenleitung führen. Bei einem Anwachsen der Konzentration von Sauerstoffmolekülen in der Sensorumgebung nimmt das sensitive Material Sauerstoffionen auf. In diesem Fall verringert sich die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragende Anzahl von Elektronen. Da die geschilderten Vorgänge reversibel sind, kann jedem Sauerstoffpartialdruck der Sensorumgebung eine bestimmte Leitfähigkeit des sensitiven Materials zugeordnet werden /3/. Resistive Sauerstoffsensoren benötigen im Gegensatz zu potentiometrischen Sauerstoffsensoren keine Referenzatmosphäre. Es steht einer Miniaturisierung dieser Sensoren also nichts im Wege /4/. Bisher werden vor allem Titanoxid TiO_2 und Zinnoxid SnO_2 als Sensormaterialien für resistive Sauerstoffsensoren verwendet /5, 6/. Beide Materialien weisen aber eine Reihe von Nachteilen auf, die den gewünschten Einsatz im Abgastrakt eines Kraftfahrzeuges nicht erlauben. So sind Sensoren aus SnO_2 nur bis Temperaturen von maximal 500°C sinnvoll einsetzbar und besitzen in diesem Temperaturbereich zusätzlich in erhöhtem Maße Querempfindlichkeiten gegenüber CO , HC und H_2 . TiO_2 Sensoren sind für den gewünschten Anwendungsfall ebenfalls nicht geeignet, da dieses Material nur bis maximal 950°C einsetzbar ist.

Die dieser Erfindung zugrundeliegende Aufgabe be-

steht darin, eine weitere Anordnung anzugeben, mit der Partialdrücke von Gasen in Gasgemischen bestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Alle übrigen Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Anordnung besteht darin, daß für den Temperatursensor ein Material Verwendung findet, welches keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung aufweist. So läßt sich direkt aus der Differenz der von den beiden Sensoren, dem Gassensor und dem Temperatursensor abgeleiteten Signale ein Signal ermitteln, das für die Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks im Umgebungsgas geeignet ist.

Besonders günstig ist die erfindungsgemäße Anordnung zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken. Es gibt viele Metalloxide, die Sauerstoff interstitiell gelöst enthalten und somit als Sensormaterial in Frage kommen.

Besonders geeignet für den Einsatz als Sensormaterialien in der erfindungsgemäßen Anordnung sind SrTiO_3 , TiO_2 oder CeO_2 , da sie aufgrund ihrer Materialeigenschaften ein besonders günstiges Detektionsverhalten für Sauerstoffpartialdrücke aufweisen.

Besonders günstig für den Einsatz als Temperatursensor in der erfindungsgemäßen Anordnung hat sich ein Sensor aus SrZrO_3 erwiesen, da er in seinem Temperaturverhalten gleich ist dem des Gassensors aus SrTiO_3 .

Besonders vorteilhaft ist in der erfindungsgemäßen Anordnung der Einsatz eines Gassensors aus SrTiO_3 und eines Temperatursensors aus SrZrO_3 , da hiermit bei der Detektion von Sauerstoffpartialdrücken möglichst geringe Fehler erzielt werden.

Besonders vorteilhaft bei der erfindungsgemäßen Anordnung ist es den Gassensor und den Temperatursensor auf einem Substrat aufzubringen, um die Abmessungen der Anordnung zu verkleinern.

Günstig ist auch der Einsatz von Sputterverfahren zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf ein Substrat, da damit das Meßverhalten des Gas- und Temperatursensors genau eingestellt werden kann.

Vorteilhaft ist auch die Anwendung des Siebdruckverfahrens zur Aufbringung der Sensorgeometrie auf das Substrat, da es für die Massenproduktion geeignet ist.

Besonders günstig ist die erfindungsgemäße Anordnung für die Verwendung in einem Verfahren zur Überwachung der Atemfunktion von Lebewesen, da die Ansprechzeiten der Sensoren kurz sind und sie mit hoher Genauigkeit arbeiten.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Anordnung durch Figuren weiter erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Anordnung.

Fig. 2 zeigt ein Beispiel eines Sensoraufbaues der erfindungsgemäßen Anordnung.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit der Sensoren in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

In Fig. 1 ist ein Beispiel der erfindungsgemäßen Anordnung dargestellt. Sie zeigt ein Gasgemisch U, einen ersten Gassensor G und einen Temperatursensor T. Der erste Gassensor G weist Anschlüsse E3 und E4 auf. Der Temperatursensor T weist Anschlüsse E1 und E2 auf. Am ersten Gassensor kann ein Signal S1 gemessen werden und am zweiten Temperatursensor T wird in Ab-

hängigkeit der Temperatur ein Signal S2 gemessen.

Über elektrisch leitende Verbindungsleitungen K1 bis K4 die gleich nummeriert sind wie die Anschlüsse E, mit denen sie verbunden sind, sind der erste Gassensor G und der zweite Temperatursensor T mit einer nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V verbunden. In der nachgeschalteten Verarbeitungseinheit V befinden sich eine Konstantstromquelle I1, die beispielsweise einen Strom von 100 Mikroampere liefert. Diese Konstantstromquelle I1 versorgt den ersten Gassensor G mit einem Konstantstrom. Bei einer Widerstandsänderung des ersten Gassensors findet an ihm ein Spannungsabfall statt. Eine zweite Konstantstromquelle I2 innerhalb der Verarbeitungseinheit V, ist mit dem zweiten Temperatursensor T verbunden, der ein nur von der Temperatur abhängiges Signal liefert. Im Falle einer Widerstandsänderung am Temperatursensor T findet dort ein Spannungsabfall statt. Diese beiden Spannungsabfälle werden einem Differenzverstärker D zugeführt, dieser subtrahiert diese beiden Spannungsabfälle und liefert an den Ausgängen A1 und A2 ein dem Partialdruck eines Gases innerhalb des Gasgemisches proportionales Ausgangssignal. Hier wird der Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Der Differenzverstärker D kann beispielsweise aus einem Operationsverstärker aufgebaut sein. Dieser Operationsverstärker ist beispielsweise beschaltet wie es in U. Tietze, CH. Schenk, "Halbleiterschaltungstechnik" (9. Auflage) unter Subtrahierer beschrieben ist.

Die Widerstandsänderung des ersten Gassensors, bzw. die Leitfähigkeitsänderung des ersten Gassensors unter Einfluß von Sauerstoffpartialdruckänderungen des Gasgemisches U läßt sich wie folgt erklären: Im Falle einer Partialdruckzunahme des Sauerstoffes versuchen Sauerstoffmoleküle in das Gitter, aus dem der erste Gassensor aufgebaut ist, einzudringen. Sie spalten sich zu Ionen auf und diffundieren in das Gitter ein. Im Gitter binden diese Sauerstoffionen Elektronen an sich und das Gitter verarmt so langsam an Elektronen. Die Leitfähigkeit nimmt ab. Das heißt der Widerstand wird größer. Mit zunehmender Eindiffusion in das Gitter wird ein anderer Leitungseffekt dominierend. Die Defektelektronenleitung, d. h. Löcherleitung. Die Leitfähigkeit des ersten Gassensors G nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt wieder ab. Diese beschriebenen Vorgänge sind reversibel. Falls also eine Partialdruckabnahme im Gasgemisch U stattfindet, so diffundieren die Sauerstoffionen wieder aus dem Gitter des ersten Gassensors heraus und bilden Sauerstoffmoleküle. Dabei hinterlassen sie im Gitter die Elektronen, die sie vorher an sich gebunden hatten und die Leitfähigkeit des Sensormaterials nimmt wieder zu, bzw. der Ohm'sche Widerstand nimmt ab. Diese Änderungen können mit der Verarbeitungseinheit V festgestellt werden und führen zu einer Änderung im Ausgangssignal, daß an den Anschlüssen A1 und A2 abgegeben wird.

Fig. 2 zeigt die erfindungsgemäße Anordnung am Beispiel eines Sensoraufbaues. Es sind dargestellt Elektroden E1 bis E4 und ein Substrat S, ein zweiter Gassensor T und ein erster Gassensor G sowie ein gasdichtes Gehäuse A. Die Gassensoren können beispielsweise aus SrTiO_3 oder TiO_2 , oder CeO_2 ausgeführt sein. Die einzelnen Bestandteile der erfindungsgemäßen Anordnung können beispielsweise durch Sputtern oder Siebdruck aufgebracht sein. An den Elektroden E1 und E2 kann analog zur Fig. 1 das Signal S2 abgegriffen werden. An den Elektroden E3 und E4 kann wie in Fig. 1 am Gassensor G das Signal S1 gemessen werden. Als Substrat in diesem Aufbau dient beispielsweise Al_2O_3 . Wie man

besonders vorteilhaft aus Fig. 2 erkennen kann, ist für den Temperatursensor T keine zusätzliche Abschirmungsmaßnahme vom Gasgemisch erforderlich. Dies wird dadurch erreicht, daß der Temperatursensor nicht auf das Gasgemisch reagiert und somit seine Leitfähigkeit nur in Abhängigkeit der Temperatur und nicht in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ändert.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit und der Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es werden dargestellt das Leitfähigkeitsverhalten des Gassensors δ_G und des Temperatursensors δ_T bei zwei verschiedenen Temperaturen T1 und T2. Auf der horizontalen Achse ist der Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks des Gasgemisches aufgetragen und auf der vertikalen Achse der Logarithmus der Leitfähigkeit δ . In diesem Fall ist T1 größer als T2 und wie man erkennen kann, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Bei der Temperatur T2 weist die Leitfähigkeit des Temperatursensors keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Das sieht man daran, daß $\delta_T(T_2)$ über den gesamten Druckbereich konstant bleibt. Deutlich ist erkennbar, daß der Gassensor eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Dies erkennt man aus dem Verlauf der Geraden $\delta_G(T_2)$. Auch bei der Temperatur T1 kann man erkennen, daß der Temperatursensor keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweist. Dies ergibt sich aus der Geraden $\delta_T(T_1)$. Sie verläuft über den gesamten Druckbereich konstant. Der Gassensor weist auch bei der höheren Temperatur T1 eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck des Umgebungsgases auf, wie man dies am Verlauf der Geraden $\delta_G(T_1)$ erkennen kann. Weiterhin ist zu bemerken, daß sich die Partialdruckabhängigkeit des Gassensors bei der höheren Temperatur durch eine Parallelverschiebung der Gerade bei der niederen Temperatur ableiten läßt. Ebenso gilt dies für die Abhängigkeit des Temperatursensors bei T1 und T2. Die läßt sich auch durch Parallelverschiebung ineinander überführen. Deutlich kann man erkennen, daß der Betragsunterschied $\Delta\delta$ bei einem Umgebungsdruck P1 bei den Temperaturniveaus T1 und T2 gleichbleibt. Diese Bedingung ist besonders wichtig für die erfindungsgemäße Anordnung, da nur so direkt der Sauerstoffpartialdruck des Gasgemisches ermittelt werden kann, und die Temperaturabhängigkeit durch die Differenzbildung zwischen dem Signal des Temperatursensors und dem Signal des Gassensors bei beliebigen Temperaturen herausfällt.

Literaturliste

- 1/ Velasco, G. und Pribat, D.: Microionic Gas Sensors for Pollution and Energy Control in the Consumer Market, Proc. 2. Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux (1986), S. 79—94
- 2/ Kofstad, P.: Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides Wiley & Sons, New York, Reprint Edition (1983)
- 3/ Härdtl, K.H.: Ceramic Sensors Sci. Ceram. 14 (1988), S. 73—88
- 4/ Schönauer, U.: Dickschicht-Sauerstoffsensoren auf der Basis keramischer Halbleiter Tech.-Mess., 56,6 (1989), S. 260—263
- 5/ Hoshino, K., Peterson, N.L. u. Wiley, C.L.: Diffusion and Point Defects in TiO_2 J. Phys. Chem. Solids, 46, 12 (1985), S. 1397—1411
- 6/ Göpel, W.: Solid-State Chemical Sensors: Atomistic Models and Research Trends Sensors and Actuators, 16 (1989), S. 167—193.

Patentansprüche

1. Anordnung zum Bestimmen eines Gaspartialdruckes eines Bestimmungsgases in einem Gasgemisch bei der
 - a) ein Gassensor (G) aus einem ersten Material vorgesehen ist, das in Abhängigkeit des zu bestimmenden Gaspartialdruckes und der Temperatur seine elektrische Leitfähigkeit bzw. seinen Ohm'schen Widerstand ändert, so daß am Gassensor ein erstes Meßsignal (S1) zur Bestimmung des Gaspartialdruckes gemessen wird,
 - b) ein Temperatursensor (T) aus einem zweiten Material vorgesehen ist, der den gleichen Umgebungsbedingungen unterliegt wie der Gassensor und der seine elektrische Leitfähigkeit bzw. seinen Ohm'schen Widerstand in gleicher Weise, in Abhängigkeit von der Temperatur ändert, wie das der Gassensor tut, wenn er einen vorgegebenen festen Gaspartialdruck des Bestimmungsgases bei unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt wird, und an dem ein zweites Meßsignal (S2) gemessen wird,
 - c) sich ein dem zu bestimmenden Gaspartialdruck proportionales Auswertesignal unabhängig von der Temperatur des Gasgemisches dadurch ergibt, daß das zweite Meßsignal (S2) vom ersten Meßsignal (S1) subtrahiert wird.
2. Anordnung nach Anspruch 1, bei der der Sauerstoffpartialdruck eines Gasgemisches bestimmt wird.
3. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei der der Gassensor aus SrTiO_3 oder TiO_2 oder CeO_2 besteht.
4. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der der Temperatursensor aus SrZrO_3 besteht.
5. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der der Gassensor aus SrTiO_3 und der Temperatursensor aus SrZrO_3 besteht.
6. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der der Gassensor (G) und der Temperatursensor (T) auf einem Substrat aufgebracht sind.
7. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Aufbringung auf das Substrat durch Sputtern erfolgt.
8. Anordnung nach Anspruch 6, bei der die Aufbringung durch Siebdruck erfolgt.
9. Verfahren zur Verwendung der Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, zur Überwachung der Atemfunktion eines Lebewesens, bei dem die durch den Atemvorgang bewirkte periodische Sauerstoffpartialdruckänderung der ausgeatmeten Luft ermittelt wird und Unregelmäßigkeiten der Periode ausgewertet werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

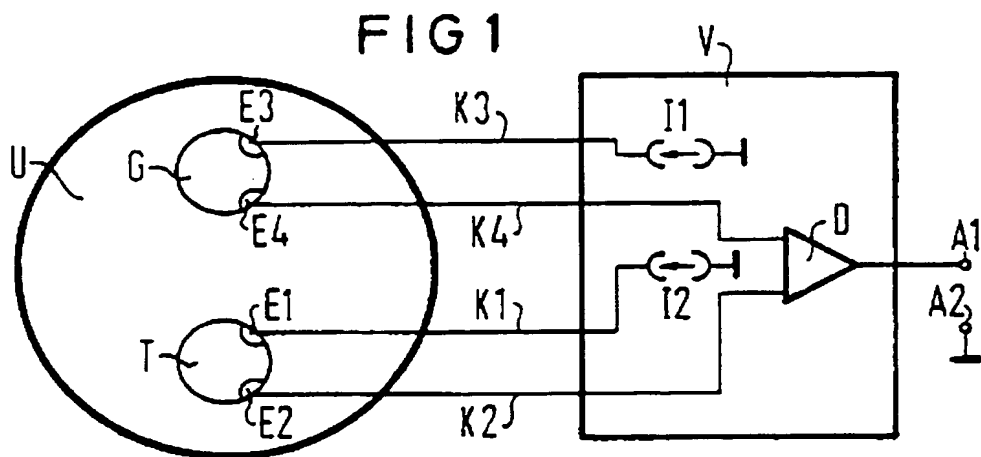


FIG 2

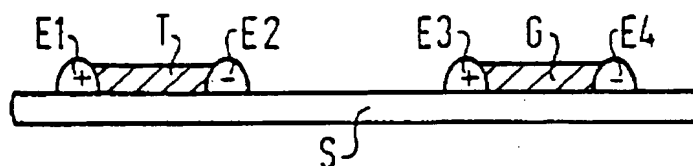


FIG 3

